Beiträge zur Kenntnis

der

Chinonimide und Induline.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

Königl. bayr. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Heinrich Fischer
aus Vaihingen a. E.

Erlangen 1894.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Prof. Dr. Otto Fischer.

Seiner lieben Mutter

aus Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

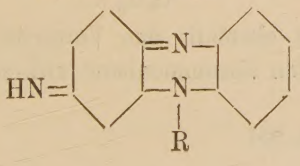
https://archive.org/details/IA41535711_0195

Einleitung.

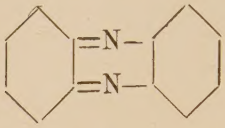
Unter dem Namen Induline fasst man eine sehr grosse Anzahl von Verbindungen zusammen, welche schon seit geraumer Zeit der Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen geworden sind; dieselben zeichnen sich hauptsächlich dadurch aus, dass sie die mannigfaltigsten, zum Teil auch für die Technik sehr wichtigen roten und blauen Farbstoffe liefern, die sich durch sehr schöne und charakteristische Reaktionen als eine zusammengehörige Gruppe kennzeichnen. Ich erwähne nur einige derselben, z. B. die Benzolinduline, die Rosinduline, das Naphtylblau und Naphtylviolett.

Da diese Induline eine sehr komplizirte Zusammensetzung haben, so war man über ihre Konstitution lange Zeit im Unklaren; O. Fischer und E. Hepp haben nun durch langjährige Studien den Begriff der Induline festgestellt und klar gelegt, „dass die als Induline bezeichneten Körper zu den p-Chinonimidsubstanzen zu rechnen sind, deren Molekül durch Bildung von Azinringen beständig geworden ist".

Diese Forscher unterschieden nun zwischen Indulinen der Benzol- und denen der Naphtalin-Reihe, welch' letztere als Rosinduline bezeichnet werden. Die Benzolinduline, deren allgemeines Schema durch die Form

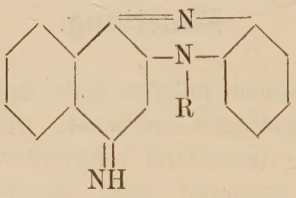


ausgedrückt wird, leiten sich von dem einfachsten Phenazin

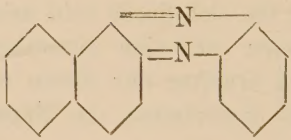


ab.

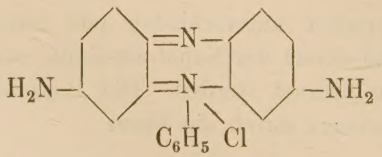
Die Rosinduline



leiten sich von dem α-β-Naphtophenazin ab, dem folgende Konstitution zukommt



Eine ausserordentliche Aehnlichkeit mit den Indulinen haben die längstbekannten Safranine; dieselben entstehen nach O. Witt[1]) durch Oxydation eines Gemenges von Paradiaminen mit primären Aminen; die Diamine können durch solche Körper ersetzt werden, welche bei der Reduktion in Jene übergehen, z. B. Dichlorchinonimide. Das einfachste Safranin ist das Phenosafranin, dem die chinonimidartige Formel



zukommt; es ist ebenfalls das Verdienst von O. Fischer und E. Hepp, den Zusammenhang zwischen Safraninen und

1) Berichte 12, 931.

Indulinen aufgeklärt zu haben. Entfernt man nun aus dem Phenosafranin durch Kochen mit Alkohol, Schwefelsäure und Natriumnitrit eine Amidogruppe, so erhält man das Aposafranin, aus dem man weiter durch Behandeln mit Anilin zu dem oben erwähnten Phenylindulin gelangt; dadurch ist der Zusammenhang der Induline und Safranine bewiesen.

Die Arbeiten von O. Fischer und E. Hepp liessen dann weiter den Zusammenhang zwischen den Indulinen und den Lauthschen Farbstoffen, sowie der Oxazine (Naphtolblau v. Meldola etc.) erkennen.

Die ersten Mitteilungen über die Bildung von Farbstoffen aus Chinonchlorimid machte A. Hirsch[1]); Chinonchlorimid mit Phenolen und konzentrirter Schwefelsäure giebt dieselben Farbenerscheinungen wie die Liebermannsche Reaktion; zuerst entsteht eine dunkelkirschrote Farbe, die auf Zusatz von Kalilauge blau wird.

Ferner erhielt R. Möhlau[2]) aus Chinonchlorimiden Farbstoffe auf folgende Weise:

1) Durch Einwirkung von Chinonchlorimiden auf gewisse Phenole in alkalischer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur erhält man ein blaues Alkalisalz des Farbstoffs, das sich in Alkohol mit fuchsinroter Farbe löst.

2) Durch Einwirkung von Chinonchlorimiden auf Phenole bei einer zwischen 20 und 100° liegenden Temperatur; man erhält die den blauen Alkalisalzen entsprechenden mit roter Farbe löslichen phenolartigen Verbindungen.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. O. Fischer habe ich nun versucht, noch einige Lücken in den Arbeiten über die Chinonanilide auszufüllen, sowie über die Bildung von Indulinen und Safraninen, wie sie nach den Arbeiten von O. Fischer und E. Hepp aufzufassen ist, ergänzende Versuche auszuführen.

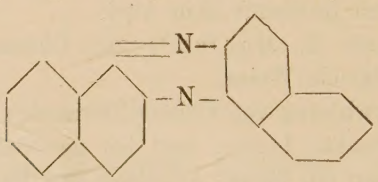
---

1) Berichte 13, 1903.

2) Berichte 16, 2844.

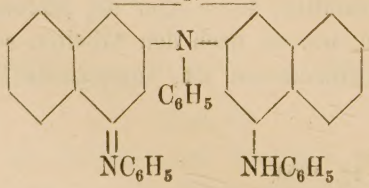
Spezieller Teil.

Bei der Einwirkung von Nitroso-β-Naphtylamin auf α-Naphtylamin bei Gegenwart von Anilin entstehen sowohl Induline als Naphtazine; besonders hervorzuheben ist hierbei, dass sowohl die entstehenden Naphtinduline als auch das Anilidonaphtazin sich vom „symmetrischen" Naphtazin ableiten; es ist dies um so auffallender als O. Fischer und E. Hepp[1]) aus Nitroso-β-Naphtylamin und α-Naphtylamin unter Zusatz von salzsaurem α-Naphtylamin das „asymmetrische" α-β-Naphtazin gefunden haben, dem die Formel



zukommt; es dürfte demnach die Bildung der symmetrischen α-β-Naphtazinabkömmlinge dem Einfluss des Anilins zuzuschreiben sein.

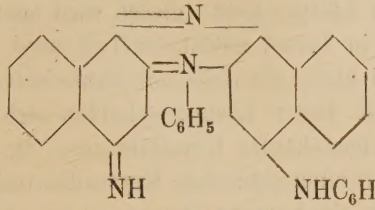
Nimmt man nun an Stelle des Nitroso-β-Naphtylamins Nitroso-β-Naphtol, so entstehen bei Gegenwart von Anilin ebenfalls Naphtinduline[2]) und zwar das sogenannte Naphtylblau oder Anilidophenylnaphtindulin



1) Ann. 255, 147.

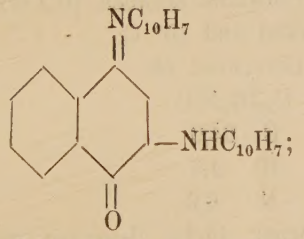
2) O. Fischer und E. Hepp Ann. 272.

und Naphtylviolett oder Anilidonaphtindulin



Arbeitet man nun aber statt in Anilinlösung in alkoholischer Lösung, so kann man die interessante Thatsache konstatiren, dass fast gar keine Naphtinduline, sondern hauptsächlich Chinonanilide entstehen.

O. Fischer und E. Hepp[1]) haben diese Reaktion ausgeführt, indem sie aus Nitroso-β-Naphtol mit α-Naphtylamin und salzsaurem α-Naphtylamin in alkoholischer Lösung einen Körper erhielten, der wahrscheinlich ein Naphtalido-Naphtochinonnaphtalid ist, mit der Formel



auf dieselbe Art habe ich versucht, aus Nitroso-β-Naphtol mit β-Naphtylamin und salzsaurem β-Naphtylamin einen analogen Körper darzustellen, was mir auch thatsächlich gelungen ist:

10 gr Nitroso-β-Naphtol wurden mit 10 gr salzsaurem β-Naphtylamin und 20 gr β-Naphtylamin mit 300 gr absolutem Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 2 Stunden lang gekocht; dabei färbt sich die Lösung nach kurzer Zeit dunkelrot und es scheidet sich schon während des Kochens ein roter, krystallinischer Niederschlag ab; derselbe wird auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Alkohol gewaschen und mit Wasserdampf ausgekocht. Der Rückstand wird gut ge-

1) Ann. 272, 352.

trocknet und mit Toluol ausgekocht, wobei ein Teil mit roter Farbe in Lösung geht: dieses wird später beschrieben werden. Der in Toluol unlösliche Teil wird mit Xylol ausgekocht, wobei alles, ebenfalls mit dunkelroter Farbe in Lösung geht; aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten kleine, zusammengehäufte Krystalle aus, die aus Xylol umkrystallisirt, grünlich glänzende Krystallblättchen liefern, die beim Zerreiben ein braunes Pulver geben. Der Körper löst sich in konzentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe, beim Verdünnen mit Wasser wird die Flüssigkeit farblos und es scheiden sich blauviolette Flocken aus; unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; löslich in Eisessig rotviolett, in Chloroform rot; Schmelzpunkt undeutlich bei 267°.

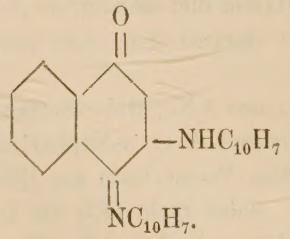
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1680 der bei 140° getrockneten Substanz ergaben 0,5237 CO_2 und 0,0742 H_2O;

0,1807 Substanz ergaben 10,2 ccm Stickstoff bei 738 mm Barometerstand und 15° C.

Berechnet für $C_{30}H_{20}N_2O$	Gefunden
C 84,9	85,01
H 4,7	4,90
N 6,6	6,42.

Der Körper dürfte demnach ebenfalls ein Naphtalido-Naphtochinonnaphtalid sein mit der Formel



Wie oben angegeben, löste sich ein Teil des Rohproduktes ziemlich leicht in Toluol mit roter Farbe und kommt aus dieser Lösung beim Erkalten in braunroten Krystallen

heraus; dieselben wurden ebenfalls aus Toluol umkrystallisirt. Der Körper löst sich in konzentrirter Schwefelsäure mit schmutzig violetter Farbe und wird beim Verdünnen mit Wasser wieder ausgeschieden, wobei sich die Flüssigkeit entfärbt; Schmelzpunkt ungefähr bei 225°.

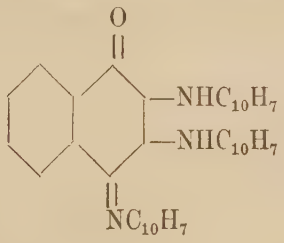
Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1600 der bei 140° getrockneten Substanz gaben 10,5 ccm Stickstoff bei 746 mm Druck und 14° C.;

0,1580 gaben 0,4950 CO_2 und 0,0685 H_2O.

	Berechnet für $C_{40}H_{27}N_3O$	Gefunden
C	84,95	85,44
H	4,8	4,81
N	7,6	7,57

Der Körper dürfte also ebenfalls dem Dinaphtalidonaphtochinonnaphtalid [1]) entsprechen und ihm die Formel



zukommen.

Bei wiederholten Versuchen stellte es sich noch heraus, dass der, wie man anfangs glaubte, in Toluol unlösliche Teil sich dennoch, aber nur sehr schwer in Toluol löst; eine vollständige Trennung dieser beiden Körper dürfte desshalb nur sehr schwer gelingen, worauf auch die ungenauen Zahlen bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zurückzuführen sind.

Um eine genauere Kenntnis von diesem Dinaphtalidonaphtochinonnaphtalid zu bekommen, wurde der Versuch gemacht, den Körper mit Eisessig und konz. Salzsäure zu spalten;

---

1) O. Fischer und E. Hepp Ann. 272, 354.

es war anzunehmen, daraus ein Dinaphtalidonaphtochinon zu erhalten; diese Annahme hat sich jedoch leider nicht bestätigt. Der Versuch soll in Kürze geschildert werden:

1) 3 gr der Substanz wurden mit 20 ccm Eisessig und 35 ccm konzentrirter Salzsäure im Einschlussrohr 3 Stunden auf 180° erhitzt; nach dem Erkalten war die anfangs blaue Farbe der Mischung etwas in violett übergegangen. An den Wänden des Rohres fanden sich glänzende, braune zusammengebackene Stücke, die beim Zerreiben ein schwarzblaues Pulver gaben; eine Probe war in Alkohol schwer mit dunkelroter Farbe löslich; auf Zusatz von Ammoniak schlägt die Farbe in grünlich um und die Lösung zeigt eine prachtvoll rotbraune Fluoreszenz; mit konzentrirter Schwefelsäure entsteht eine grünlich-blaue Lösung; beim Verdünnen mit Wasser wird die Farbe rein blau und es scheiden sich violette Flocken aus. Weiter wurde nun die Schmelze mit Wasser gewaschen, mit Alkohol ausgekocht, die Lösung mit Natronlauge versetzt und mit viel Wasser verdünnt; da hiebei keine Ausscheidung erfolgte, so wurde verdünnte Schwefelsäure zugegeben, worauf eine braune flockige Ausscheidung entstand. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, in verdünnter Natronlauge gelöst, wieder mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und in Aether aufgenommen; die gelbrote ätherische Lösung hinterliess beim Eindunsten nur einen sehr geringen Rückstand ohne charakteristische Reaktion.

Ferner wurden folgende Versuche angestellt:

2) Die Substanz wurde in dem bei 1) angegebenen Verhältnisse mit Eisessig und Salzsäure 5 Stunden lang im Einschlussrohr auf 160° erhitzt; die Schmelze löst sich in konzentrirter Schwefelsäure rein blau, in Alkohol violett mit ziemlich starker Fluoreszenz; in sehr verdünnter Natronlauge erhält man eine grünliche Lösung mit braunroter Fluoreszenz; in konzentrirter Natronlauge verschwindet die Fluoreszenz.

3) Die Temperatur wurde auf 180° gesteigert; die Schmelze löst sich in konzentrirter Schwefelsäure rein blau; in Alkohol rot mit sehr starker Fluoreszenz.

Je höher man mit der Temperatur steigt, desto schwerer löslich ist das Schmelzungsprodukt in Alkohol und desto intensiver die Fluoreszenz. Leider ist es mir trotz wiederholter, längerer Bemühungen nicht gelungen, diesen Körper zu isoliren.

Ein weiterer dem ersten analog angestellter Versuch blieb ohne Erfolg.

5 gr Nitroso-β naphtylaminsulfosaures Natrium wurden mit 7,5 gr salzsaurem β-Naphtylamin und 10 gr β-Naphtylamin mit 150 gr 80 % Alkohol am Rückflusskühler 2 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht; dabei färbt sich die Flüssigkeit rotbraun. Beim Erkalten scheidet sich eine rotbraune Krystallmasse ab; sie wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, in Wasser suspendirt und nach Neutralisation mit Soda, mit Wasserdampf destillirt; es hinterbleibt eine dunkelbraune Lösung, die auf Zusatz von Säuren violett wird. Mit verdünnter Schwefelsäure erhält man eine dunkelblau-violette Masse, die sich in konzentrirter Schwefelsäure schmutzig grün löst. Es ist mir nicht gelungen, daraus einen brauchbaren, krystallinischen Körper zu bekommen.

Ueber Azophenin.

Durch die Untersuchungen von O. Fischer[1]) und E. Hepp[2]) ist der Zusammenhang des Azophenins

$$C_6H_2\begin{cases}NC_6H_5\\NHC_6H_5\\NHC_6H_5\\NC_6H_5\end{cases}$$

mit dem Chinonanilid

$$C_6H_2\begin{cases}O\\NHC_6H_5\\NHC_6H_5\\O\end{cases}$$

durch Ueberführung desselben in Anilidoaethoxybenzochinononanil und Anilidomethoxybenzochinononanil bestimmt nachgewiesen. Fischer und Hepp kamen nun dadurch sowie durch die Untersuchungen von Monochlorazophenin, Tetrabromazophenin und andere Abkömmlinge des Azophenins zu der Ueberzeugung, dass das Azophenin die Zusammensetzung $C_{30}H_{24}N_4$ besitzt und als Dianilidochinondianil zu betrachten ist; man hätte dann folgende Abkömmlinge des Chinons:

1) $C_6H_2\begin{cases}O\\NHC_6H_5\\NHC_6H_5\\O\end{cases}$ Chinonanilid

2) $C_6H_2\begin{cases}O\\NHC_6H_5\\NHC_6H_5\\NC_6H_5\end{cases}$ Dianilidochinonanilid

3) $C_6H_2\begin{cases}NC_6H_3\\NHC_6H_5\\NHC_6H_5\\NC_6H_5\end{cases}$ Azophenin

Nach diesen Annahmen sollte man aus Chinonanilid direkt Azophenin erhalten können: dies ist in der That ge-

1) Berichte 21, 676 und 77.

2) Berichte 21, 681.

lungen. O. Fischer und E. Hepp[1]) haben durch Zusammenschmelzen von Chinonanilid mit salzsaurem Anilin und Anilin bei einer Temperatur von 170° „Indulin“ erhalten; unterbricht man den Versuch, nachdem die Schmelze anfängt blau zu werden, so erhält man „Azophenin“, das die Fluorindinreaktion gibt.

Nach diesen Resultaten liegt nun die Erwartung nahe, auch aus Dianilidochinonanilid Azophenin bekommen zu können, was ich in der That bestätigen kann. (Schon von O. Fischer und E. Hepp war ein ähnlicher Versuch qualitativ ausgeführt worden, siehe Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXI, 683. Es wurde dort schon festgestellt, dass Dianilidochinon beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin neben Indulin auch etwas Azophenin gibt.)

1) 2 gr Dianilidochinonanilid wurden mit 5 gr Anilin im Einschlussrohr einige Stunden auf 180° erhitzt; sei es dass die Dauer der Einwirkung eine zu kurze, sei es dass die Temperatur zu hoch war, ich erhielt nur geringe Spuren von Azophenin; es musste deshalb anders vorgegangen werden und zwar folgendermassen:

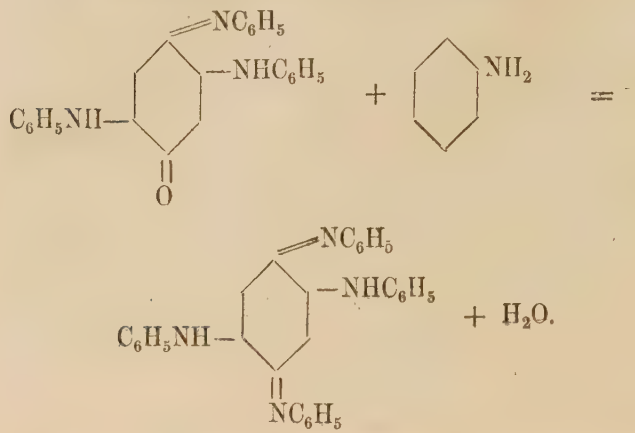
2) 4 gr Dianilidochinonanilid wurden mit 40 gr Anilin ca. 30 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht; das sich bildende Wasser wurde während der Operation einige Mal durch Abnahme des Kühlers vertrieben. Nach Beendigung wurde das Anilin mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand mit alkoholischem Kali in der Wärme extrahirt; es hinterbleibt dann Azophenin. Es wurden auf diese Weise 1,5 gr reines Azophenin erhalten, das aus Xylol umkrystallisirt, die charakteristische Reaktion mit Schwefelsäure sowie die Fluorindinreaktion gibt und bei 238° schmilzt.

Es dürfte dies ein neuer Beweis für den Zusammenhang des Azophenins mit dem Chinonanilid sein.

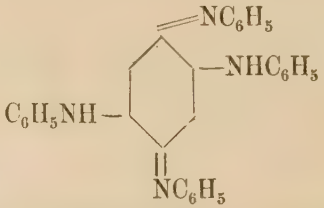
---

1) Berichte XXI, 683.

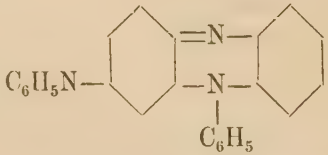
Die Reaktion verläuft nach der Formel:



Wie schon oben S. 14 ausgeführt, steht das Azophenin oder Dianilidochinondianil in sehr nahem Zusammenhang mit dem Dianilidochinonanilid; da es nun gelungen ist[1]), das Azophenin



durch Erhitzen mit konzentrirter Salzsäure im Oelbade auf 160° in Phenylindulin



überzuführen und ich ferner aus Dianilidochinonanilid und Anilin Azophenin erhalten habe (S. 15 dieser Arbeit), so sollte man es nicht für unwahrscheinlich halten, direkt aus dem

1) O. Fischer und E. Hepp Ann. 262, 259.

Dianilidochinonanilid mit Umgehung des Azophenins ebenfalls Phenylindulin darstellen zu können, was ich versuchte:

2 gr Dianilidochinonanilid wurden mit konzentrirter Salzsäure zu einem dicken Brei angerührt und die Mischung in einem Porzellantiegel im Oelbade ca. 12 Stunden lang auf 160° erhitzt; von Zeit zu Zeit wurden einige Tropfen Salzsäure zugegeben. Nach 12 Stunden wurde die erkaltete Masse gepulvert und nochmals mit Salzsäure auf die gleiche Weise bei derselben Temperatur mehrere Stunden behandelt. Die Schmelze wurde mit Wasser aufgekocht, mit Natronlauge neutralisirt, mit Wasserdampf destillirt und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Auf diese Weise konnte jedoch kein Phenylindulin erhalten werden und dürfte es demnach überhaupt nicht gelingen, aus dem Dianilidochinonanilid direkt zum Phenylindulin zu gelangen.

Im Anschluss daran wurde noch der Versuch gemacht, in das Dianilidochinonanilid eine Methylgruppe einzuführen, was jedoch ohne Erfolg blieb; dagegen ist es mir gelungen, in das Dianilidochinonanilid durch Ersatz der Gruppe NC_6H_5 einen Tolylrest NC_7H_7 einzuführen und zwar sowohl mit Para- als Ortho-Toluidin; es entsteht auf diese Weise Para- und Ortho-Tolyldianilidochinonanilid.

Paratolyldianilidochinonanilid.

2 gr Dianilidochinonanilid wurden mit 5 gr trockenem Paratoluidin im Einschlussrohr ca. 5 Stunden lang auf 180° erhitzt; man erhält so eine glänzende braune Schmelze, die sich in konzentrirter Schwefelsäure mit roter Farbe, in Alkohol schwer und in Benzol ziemlich leicht ebenfalls rot löst. Die Schmelze wurde mit Wasserdampf ausgekocht, wobei im Destillat Anilin nachgewiesen wurde; nach Entfernung des Anilins wurde der Rückstand gut getrocknet und aus Toluol umkrystallisirt; man erhält dann schöne, braunrote, verfilzte Nädelchen, die in kleinen Häufchen krystallisirt, eine blau-glänzende Oberfläche zeigen; in konzentrirter Schwefelsäure ist der Körper blutrot löslich;

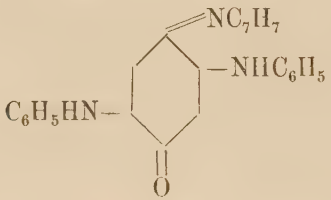
beim Verdünnen mit Wasser geht die Farbe erst in schmutzig gelb, dann in rein blau über, dann in violett; nach längerem Stehen wird sie wieder blau.

Schmelzpunkt: 212°. Ausbeute: 2 gr. Der Körper wurde bei 110° getrocknet und mit Bleichromat verbrannt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1615 Substanz gaben 0,4701 CO_2 und 0,0839 H_2O; 0,1635 Substanz gaben 15,5 ccm Stickstoff bei 740 mm Barometerstand und 14° C.

Berechnet für $C_{25}H_{21}N_3O$	Gefunden
C 79,15	79,36
H 5,54	5,77
N 11,08	10,86.

Dem Körper dürfte also die Formel



zukommen.

Orthotolyldianilidochinonanilid.

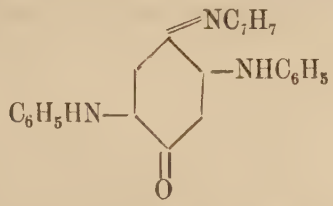
5 gr Dianilidochinonanilid wurden mit 50 gr Ortho-Toluidin am Rückflusskühler ca. 30 Stunden lang gekocht, wobei keine Veränderung eintrat; deshalb wurden 2 gr Dianilidochinonanilid mit 5 gr Ortho-Toluidin im Einschlussrohr 5 Stunden auf 180° erhitzt; die braune, schmierige Schmelze wurde mit Wasserdampf ausgekocht und das überschüssige Toluidin abgetrieben; der Rückstand aus Toluol umkrystallisirt liefert braune rotbraune, verfilzte Nadeln, die in Häufchen krystallisirt, stahlblauen Oberflächenschimmer zeigen; Schmelzpunkt: 196°. Der Körper wurde mit Bleichromat verbrannt und gab die Analyse folgende Zahlen:

0,1471 der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,4281 CO_2 und 0,0517 H_2O;

0,1649 Substanz gaben 16,6 ccm Stickstoff bei 743 mm Barometerstand und 20° C.

Berechnet für $C_{25}H_{21}N_3O$	Gefunden
C 79,15	79,40
H 5,54	5,59
N 11,08	11,25.

Der Körper besitzt also die Konstitution



Das zu diesen Versuchen verwendete Dianilidochinonanilid wurde auf folgende Weise dargestellt[1]):

10 gr Chinon wurden in 200 gr Eisessig heiss gelöst; der Lösung setzt man 20 gr Anilin zu, lässt kurze Zeit auf dem Wasserbad stehen, filtrirt rasch von dem ausgeschiedenen Bodensatz ab und stellt das Filtrat zur Krystallisation bei Seite; aus Eisessig umkrystallisirt erhält man schöne, rotbraune Nadeln, die sich in konzentrirter Schwefelsäure mit blutroter Farbe lösen: Schmelzpunkt: 202—203. Ausbeute: 8 gr.

Einige weitere Versuche aus dem schwefelsauren Azophenin, analog der Darstellung von O. Fischer und E. Hepp[2]) Phenylindulin zu gewinnen, blieben ohne Erfolg; sie seien deshalb nur kurz erwähnt:

15 gr trocknes schwefelsaures Azophenin wurden in einem Porzellantiegel ca. 6 Stunden im Oelbad auf 180° erhitzt; da sich keine Veränderung zeigte, wurde noch einmal 6 Stunden lang erhitzt; jedoch auch nach dieser Zeit blieb

1) Zinke und Hagen, Berichte XVIII, 787.

2) Ann. 262, 253.

die Substanz unverändert, weshalb unter Zusatz von Salzsäure die Reaktion nach der von O. Fischer und E. Hepp angegebenen Weise zu Ende geführt wurde; Ausbeute: 2 gr Phenylindulin, vom Schmelzpunkt 231°.

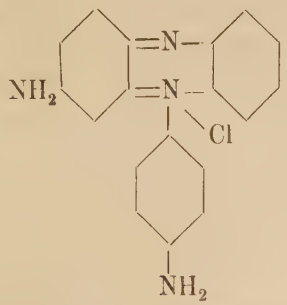
Eine Erhitzung von schwefelsaurem Azophenin im Einschlussrohr 12 Stunden lang auf 160—180° blieb ebenfalls ohne Erfolg.

Nach diesen Resultaten darf man der Annahme geneigt sein, dass sich das schwefelsaure Azophenin nur sehr schwierig zersetzt.

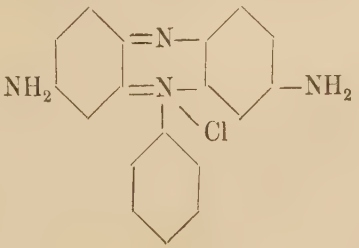
Ueberführung von Safraninen in Induline.

Ueber die ersten eingehenden Untersuchungen des Safranins haben A. W. Hofmann und A. Geyger[1]) berichtet.

Nachher hat O. N. Witt[2]) die Mitteilung gemacht, dass man Safranine durch Oxydation eines Gemenges von Paradiaminen mit primären Aminen erhält. Derselbe hat später beobachtet, dass man die Diamine durch solche Körper ersetzen kann, welche bei der Reduktion in jene übergehen, z. B. Dichlorchinonimide. Witt hat für das salzsaure Phenosafranin die Formel



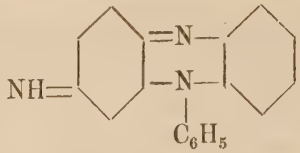
aufgestellt; die neueren Untersuchungen von O. Fischer und E. Hepp[3]) haben jedoch ergeben, dass den Safraninen die symmetrische Struktur zukommen muss.



1) Berichte 5, 526.
2) Berichte 12, 931.
3) Berichte 19, 3121.

R. Nietzki[1]) hat aus dem Phenosafranin durch Kochen mit Alkohol, Schwefelsäure und Natriumnitrit eine Amidogruppe entfernt; C. Fischer und E. Hepp[2]) nennen dieses entamidirte Phenosafranin „Aposafranin.“

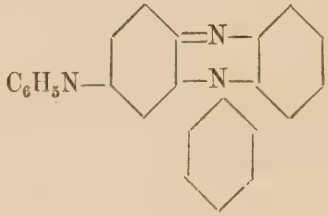
O. Fischer und E. Hepp[3]) haben bei ihren Studien über Induline das einfachste Indulin der Benzolreihe dargestellt und bewiesen, dass demselben die Konstitution



zukommt.

Ferner haben diese beiden Forscher die Vermutung ausgesprochen, dass Induline und Safranine in eine Gruppe gehören und dass die von Nietzki und Otto[4]) aus Phenosafranin erhaltene Base $C_{18}H_{13}N_3$ die Muttersubstanz der Induline und Safranine ist; dies wurde später bestätigt.

Weiter haben O. Fischer und E. Hepp[5]), wie schon früher erwähnt, das Phenylindulin aus Azophenin, sowie aus dem Amidophenylindulin durch Entfernung einer Amidogruppe dargestellt und für dasselbe die Konstitution



festgestellt.

Auf die grosse Aehnlichkeit der Induline mit den Safraninen wurde schon oben aufmerksam gemacht; da nun Pheno-

1) Berichte 19, 3018.
2) Berichte 26, 1655.
3) Berichte 23, 838.
4) Berichte 21, 1590.
5) Ann. 262, 260.

safranin beim Erhitzen mit Anilin ein blaues Phenylprodukt[1]) gibt, welches sich genau wie die Induline verhält, so habe ich mit dem Aposafranin weitere Versuche angestellt, welche den Zusammenhang der Induline und Safranine weiter bestätigen sollen.

Zur Darstellung des Aposafranins werden 50 gr salzsaures Phenosafranin möglichst fein gepulvert, in ca. 2000 gr Alkohol suspendirt; dann werden 40 gr konzentrirte Salzsäure und zuletzt unter Abkühlung nach und nach 17 gr Natriumnitrit zugegeben, wobei vollständige Lösung eintritt. Nach einigem Stehen, wobei man von Zeit zu Zeit umschüttelt, geht die anfangs blauviolette Farbe in schön fuchsinrot über: dies ist das Ende der Reaktion; während derselben findet eine lebhafte Gasentwicklung statt. Man kocht nun ungefähr eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, wobei die Färbung intensiver wird. Nun wird der Alkohol abdestillirt, indem man gegen Schluss etwas Wasser zugibt; dann stellt man zur Krystallisation bei Seite; man erhält auf diese Weise schöne, grün-glänzende Krystalle, die sich aus Wasser nur sehr schwer umkrystallisiren lassen. Ausbeute: 20 gr.

Von diesem salzsauren Aposafranin wurden 5 gr mit 5 gr Anilin 1 Stunde bei 150° im Oelbad erhitzt; nach dieser Zeit gab eine herausgenommene Probe mit konzentrirter Schwefelsäure eine rein blaue Lösung. Die Schmelze wurde mit Benzol ausgekocht, die Lösung mit Natronlauge neutralisirt und mit Wasserdampf destillirt, um das Anilin abzutreiben. Der Rückstand wird aus Holzgeist umkrystallisirt und erhält man so 1 gr schön krystallisirtes Phenylindulin, das bei 231° schmilzt.

---

5 gr salzsaures Aposafranin wurden mit 5 gr Paratoluidin einige Stunden im Oelbad auf 150° erhitzt, bis eine herausgenommene Probe in konzentrirter Schwefelsäure rein blaue Lösung gab; dann wurde die Schmelze mit Benzol

1) O. Fischer und E. Hepp, Ann. 266, 258.

ausgekocht, mit Natronlauge neutralisirt und das Benzol mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand krystallisirt aus Holzgeist nur sehr schwierig in glänzenden, dunkelgrünen Blättchen, die bei ca. 227° schmelzen und sich in konzentrirter Schwefelsäure rein blau lösen; die Farbe bleibt beim Verdünnen mit Wasser.

Da auf diese Weise keine vollständig befriedigenden Resultate erzielt wurden, so wurden die folgenden Versuche mit „schwefelsaurem" Aposafranin angestellt.

50 gr fein gepulvertes salzsaures Phenosafranin wurden in 2000 gr Alkohol suspendirt, dann 300 gr Schwefelsäure (1 : 1 Wasser) und zuletzt unter Abkühlen 17 gr Natriumnitrit in konzentrirter wässeriger Lösung in kleinen Portionen zugegeben. Die anfangs rote Farbe der Flüssigkeit geht nach Zusatz des Nitrits nach kurzer Zeit in blau über; man lässt nun ca. 12 Stunden stehen, während welcher Zeit lebhafte Gasentwicklung stattfindet; dabei geht die Farbe allmählich in prachtvoll fuchsinrot über. Nach Verlauf von 12 Stunden hatte sich schon ein beträchtlicher Niederschlag ausgeschieden. Jetzt wurde der Alkohol ca. $^2/_3$ abdestillirt und einige Stunden bei Seite gestellt, wobei sich alles Natriumsulfat in Nadeln ausscheidet, die abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen werden. Dem Filtrat wird etwas Wasser zugegeben und der Alkohol vollends abdestillirt. Beim Erkalten der Lösung erhält man schöne, dunkelgrüne glänzende Prismen, die aus Wasser umkrystallisirt, sich in konzentrirter Schwefelsäure mit rein grüner Farbe lösen, die auf Zusatz von Wasser durch violett in fuchsinrot übergeht; Ausbeute: 25 gr.

---

5 gr schwefelsaures Aposafranin wurden nun mit 5 gr Paratoluidin im Oelbad $^1/_2$ Stunde lang auf 120°, $^1/_2$ Stunde auf 130°, dann auf 140° und zuletzt eine Stunde auf 150° erhitzt; nach dieser Zeit war eine deutliche Veränderung eingetreten, da eine herausgenommene Probe in konzentrirter Schwefelsäure statt der grünen Farbe des Aposafranins eine blaue Lösung gab. Die Schmelze wurde nach dem

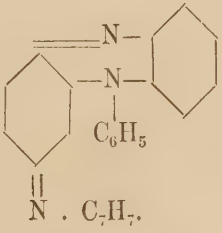
Erkalten mit Benzol ausgekocht, wobei jedoch sehr wenig in Lösung ging. Deshalb wurde der unlösliche Rückstand wiederholt mit der gleichen Menge Paratoluidin 5 Stunden lang bei 150° erhitzt; nach dieser Zeit wurde die dunkelgrüne Schmelze mit Benzol ausgekocht und mit Wasserdampf destillirt, unter Zusatz von Wasser und Natronlauge gegen Schluss der Destillation. Der Rückstand bildet glänzende, zusammengebackene, dunkelgrüne Massen, die aus Holzgeist und Benzol in dunkelgrünen glänzenden Krystallen erhalten wurden. Schmelzpunkt: 227—28°; Ausbeute: 2,5 gr. Der Körper löst sich in konzentrirter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe; mit Wasser verdünnt geht die Farbe durch blau in violett über; in Benzol ist er ziemlich leicht löslich mit roter Farbe; in Alkohol ziemlich schwer; die Lösung in Eisessig zeigt eine sehr schöne rotviolette Farbe.

Eine Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

0,1572 Substanz mit Bleichromat verbrannt gaben 0,4783 CO_2 und 0,0769 H_2O; 0,1747 gr Substanz gaben 18,8 ccm Stickstoff bei 736 mm Barometerstand und 20° C.

Berechnet für $C_{25}H_{19}N_3$	Gefunden
C 83,10	82,95.
H 5,26	5,43.
N 11,63	11,91.

Der Körper besitzt also folgende Konstitution und ist ein „Tolylindulin“:



Weiter wurden 5 gr schwefelsaures Aposafranin und 5 gr α-Naphtylamin im Oelbad, zuerst eine halbe Stunde auf 120°, dann auf 150° und als sich dann nur geringe Veränderung zeigte, 5 Stunden auf 150° erhitzt, die Schmelze mit Benzol ausgekocht und mit Wasserdampf destillirt: es ist mir jedoch nicht gelungen, auf diese Weise einen brauchbaren krystallisirten Körper zu erhalten.

Ebenfalls ohne direktes positives Resultat verliefen die folgenden Versuche:

9 gr schwefelsaures Aposafranin und 9 gr Paraphenylendiamin wurden im Oelbad eine Stunde auf 125° erhitzt; die Schmelze wurde mit Benzol ausgekocht, wobei jedoch sehr wenig in Lösung gieng; deshalb wurde der unlösliche Rückstand mit Benzol auf dem Wasserbade erwärmt und etwas alkoholisches Kali zugegeben, wobei so ziemlich vollständige Lösung mit braunroter Farbe stattfindet. Aus dieser Lösung scheidet sich nun, auch beim Einengen, nur sehr schwierig in nicht krystallinischem Zustande ein dunkelgrüner Körper aus, der sich trotz vieler Versuche nicht umkrystallisiren lässt; der Schmelzpunkt liegt undeutlich bei 270—75°; in konzentrirter Schwefelsäure schmutzig blauviolett löslich. Bei dieser Reaktion bilden sich nebenbei noch Spuren einer Verbindung, die sich in Benzol mit braunroter Farbe und brauner Fluoreszenz löst; trotz vieler Versuche, welche sehr viel Zeit und Material in Anspruch nahmen, ist es mir nicht gelungen, diesen Körper zu isoliren.

Derselbe Versuch in alkoholischer Lösung gab wenigstens ein einigermassen befriedigendes Resultat.

5 gr schwefelsaures Aposafranin und 4 gr Paraphenylendiamin wurden mit 50 gr absolutem Alkohol 5 Stunden im Einschlussrohr auf 150° erhitzt; die nach dem Erkalten dunkelblaue Lösung wurde zur Trockene eingedampft, der Rückstand zuerst mit Wasser und Soda und dann mit Benzol ausgekocht, wobei nur sehr schwierig Lösung erfolgt. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Einengen zweierlei Körper aus:

1) nicht gut krystallisirt, in Benzol mit violetter Farbe und schöner brauner Fluoreszenz löslich; Lösung in Alkohol

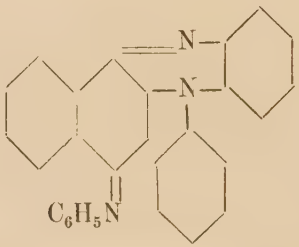
blau, in konzentrirter Schwefelsäure blau, die Farbe bleibt beim Verdünnen. Schmelzpunkt undeutlich bei 270°;

2) aus der Mutterlauge kamen ziemlich wohlausgebildete glänzende, grüne Krystalle heraus; Lösung in Benzol mit brauner Farbe ohne Fluoreszenz; in konzentrirter Schwefelsäure blau, verdünnt mit Wasser blau, dann violett; in Alkohol nur sehr schwer violett-rot. Schmelzpunkt ca. 260°.

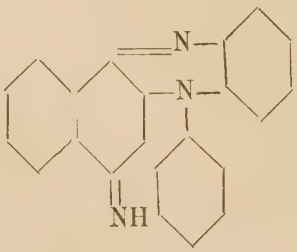
Auch hierbei blieben die wiederholten Bemühungen, die Körper in vollständig reinem Zustande zu erhalten und ihre Konstitution festzustellen, leider ohne Erfolg. Ebenso erfolglos verlief ein Versuch, bei dem 2,5 salzsaures Aposafranin mit 2 gr α-Naphtylamin und 25 gr absolutem Alkohol im Einschlussrohr auf 150° 5 Stunden lang erhitzt wurden.

Ueber Rosindon.

O. Fischer und E. Hepp[1]) haben aus Nitrosophenyl-α-Naphtylamin und Anilin einen Körper erhalten, den sie als das einfachste Indulin der Naphtalinreihe erkannten, ihm den Namen „Rosindulin“ gaben und folgende Konstitution feststellten.



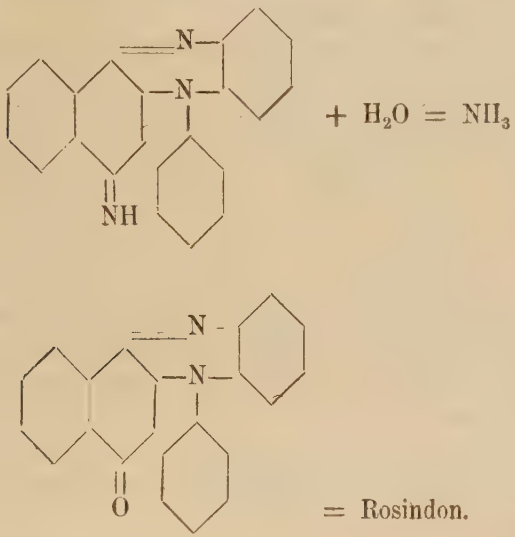
Da diese Forscher jedoch im Laufe ihrer Studien noch eine Reihe von Rosindulinen gefunden haben und dieses erste Rosindulin als das Phenylderivat eines Körpers $C_{22}H_{15}N_3$ mit der Konstitutionsformel



1) Berichte 21, 2621.

erkannt haben, so nannten sie das erstere „Phenylrosindulin“ [1]) und das letztere „Rosindulin“.

Durch Spaltung des Rosindulins mit konzentrirter Salzsäure gelangt man glatt zu einem sauerstoffhaltigen Produkt, dem „Rosindon“ [2]), nach der Gleichung:



Dieses Rosindon habe ich nun auf sein Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin untersucht; leider sind sämtliche Versuche missglückt und sollen deshalb nur kurz angeführt werden.

1 gr Rosindon wurde in Eisessig gelöst und mit 0,5 gr, d. i. ca. $1^1/_2$ Molekülen salzsaurem Hydroxylamin am Rückflusskühler 3 Stunden lang gekocht; da keine sichtbare Veränderung eingetreten, wurde noch etwas salzsaures Hydroxylamin zugegeben und nochmals 5 Stunden lang gekocht; nach dem Erkalten scheidet sich ein sehr schön krystallisirter Körper aus, der aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, sich als unverändertes Rosindon erwies.

---

1) Ann. 256, 235.

2) O. Fischer und E. Hepp, Ann. 256, 238.

1 gr Rosindon mit 1 gr salzsaurem Hydroxylamin und 30 gr 70% Essigsäure im Einschlussrohr 6 Stunden bei 120° erhitzt, blieb ebenfalls unverändert.

1 gr Rosindon mit 1 gr salzsaurem Hydroxylamin und 30 gr Eisessig im Einschlussrohr 8 Stunden auf 180° erhitzt, blieb unverändert; ebenso

1 gr Rosindon mit Hydroxylamin und Alkohol an Stelle des Eisessigs.

1 gr Rosindon in Alkohol gelöst und mit 0,5 gr Phenylhydrazin am Rückflusskühler einige Tage lang gekocht, zeigte keine Veränderung; ebensowenig 1 gr Rosindon mit 5 gr Phenylhydrazin 1 Tag lang am Rückflusskühler gekocht.

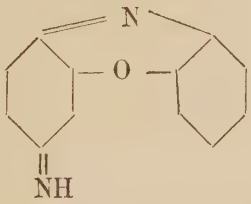
1 gr Rosindon wurde mit 5 gr Phenylhydrazin im Einschlussrohr einen Tag lang auf 250° erhitzt; beim Oeffnen des Rohres zeigte sich ein sehr starker Druck von Ammoniak; der Inhalt des Rohres war vollständig zersetzt und unbrauchbar.

Ebenso resultatlos verlief ein Versuch, das am Anfang d. A. beschriebene Paratolyldianilidochinonanilid auf Rosindon einwirken zu lassen.

In einer kurzen Notiz beschreibt Meldola[1]) die Bildung eines neuen Farbstoffes, den er durch Einwirkung von β-Naphtol auf Nitrosodimethylanilinhydrochlorid erhielt; dieser Körper findet gegenwärtig unter dem Namen „Echtblau“ technische Verwendung und nahm Meldola an, dass seine Bildung nach folgender Gleichung vor sich gehe:

$$(CH_3)_2 \cdot C_6H_4NO + C_{10}H_7OH = C_{18}H_{16}N_2O + H_2O.$$

R. Nietzki und Richard Otto[2]) suchten nun durch neuere Untersuchungen nachzuweisen, dass dieses Meldola'sche Blau 2 Atome Wasserstoff weniger enthält und haben auch thatsächlich gefunden, dass die Reaktion nicht glatt nach obiger Gleichung verläuft, sondern dass ein Teil des Nitrosodimethylanilins zu Dimethylparaphenylendiamin reduzirt wird; sie stellten deshalb für den Körper folgende Formel auf:



Indem nun Nietzki und Otto an Stelle des Nitrosodimethylanilin Chinondichlorimid anwandten, hofften sie zu einem analogen Körper zu kommen; sie erhielten auch in der That auf diese Weise einen Körper, dem sie die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}N_2O$ zuschrieben, nach der Gleichung

$$ClN \cdot C_6H_4 \cdot NCl + C_{10}H_7OH = C_{16}H_{10}N_2O + 2HCl.$$

---

1) B. XII, 2066.
2) B. XXI, 1744.

Zum Zweck eingehender Untersuchungen habe ich diesen Körper ebenfalls dargestellt.

Das Chinondichlorimid erhält man nach A. Krause[1]), indem man 10 gr salzsaures Paraphenylendiamin in 1 Liter Wasser löst, 10 ccm konzentrirte Salzsäure zugibt und nun rasch soviel Chlorkalklösung, dass der sich sofort ausscheidende Niederschlag beinahe rein weisse Farbe hat; man muss dabei genügend Chlorkalklösung vorrätig halten und dieselbe rasch auf einmal zugeben, da sonst blaue Farbstoffe entstehen, die sich nicht mehr zersetzen lassen. Aus 10 gr Paraphenylendiamin erhält man auf diese Weise ca. 8 gr Chinondichlorimid, das aus Alkohol umkrystallisirt rötlichweisse Nadeln bildet.

R. Nietzki und R. Otto[1]) geben an, dass Chinondichlorimid mit β-Naphtol in alkoholischer Lösung unter Bildung eines rotvioletten Farbstoffes reagirt, welcher sich aus der alkoholischen Lösung in Form des Chlorzinkdoppelsalzes leicht abscheiden lässt.

Nach einigen Versuchen, die teils sehr wenig, teils gar keine Ausbeute gaben, fand ich folgende Methode für die beste: Man nimmt gleiche Moleküle β-Naphtol und Chinondichlorimid. Das Naphtol wird in der sechsfachen Menge Holzgeist gelöst und die Lösung auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt; dann gibt man die Hälfte des Imids auf einmal zu und erwärmt solange, bis die Farbe der Lösung fuchsinrot geworden ist und ziemlich starkes, rasch vorübergehendes Aufschäumen eintritt; dann setzt man den Rest des Imids in kleinen Portionen zu, wobei jedesmal Aufschäu-

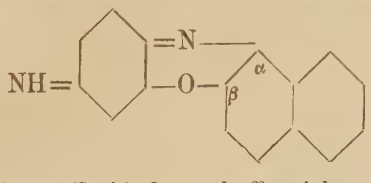
1) B. XII, 47.
1) B. XXI, 1744.

men stattfindet; die Lösung wird, nachdem alles Imid zugesetzt, zum Schluss rotviolett. Jetzt wird Chlorzink zugegeben, das entstandene Chlorzinkdoppelsalz des Farbstoffs nach dem Erkalten in Wasser gelöst und mit Salpetersäure das salpetersaure Salz ausgefällt; dasselbe erhält man aus Alkohol in schönen grünglänzenden Krystallen. Das Salz löst sich in konzentrirter Schwefelsäure mit „blauer" Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser durch violett in rot übergeht, während Nietzki und Otto angeben, dass der Körper mit Schwefelsäure eine „grüne" Lösung gibt. Es wurde deshalb eine Stickstoffbestimmung gemacht, die mit der angegebenen Formel übereinstimmt.

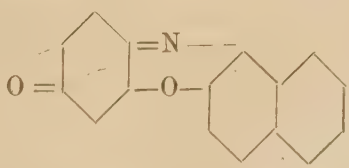
0,1539 Substanz gaben 18,6 ccm Stickstoff bei 749 mm Barometerstand und 17° C.

Berechnet für	Gefunden
$C_{16}H_{18}N_2O \cdot HNO_3$	
N 13,59	13,82

Man erhält auf obige Weise aus 5 gr Imid 2 gr salpetersaures Salz. Der Körper ist ein „β-Naphto-para-imido-Phenoxazin" und kommt ihm folgende Konstitution zu:



Aus dieser Verbindung hoffte ich nun durch Spaltung mit konzentrirter Salzsäure die NH-Gruppe entfernen zu können und dann einen Oxykörper von folgender Zusammensetzung zu erhalten:



Es wurden deshalb 2 gr salzsaures β-Naphto-p-imido-Phenoxazin (dasselbe erhält man aus dem salpetersauren

Salz durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Kochsalz) mit 10 ccm konzentrirter Salzsäure und 10 ccm Eisessig im Einschlussrohr 5 Stunden lang auf 180° erhitzt; nach dem Erkalten war ein grosser Teil im Rohr ausgeschieden, der Rest wurde durch Wasserzusatz ausgefällt, das Ganze auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und mit Wasser ausgekocht, wobei ziemlich alles in Lösung gieng bis auf einen kleinen Rückstand, der sich in Alkohol mit roter Farbe und brauner Fluoreszenz löst.

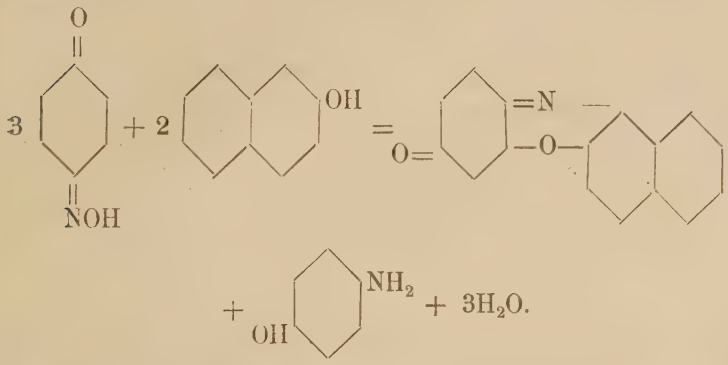
Die dunkelviolette wässrige Lösung wurde mit Natronlauge gefällt; man erhält so einen braunen amorphen Niederschlag, der in Alkohol und Aether unlöslich, sich in Benzol nur sehr wenig mit gelber Farbe löst. Die Lösung in konzentrirter Schwefelsäure ist blau und geht beim Verdünnen mit Wasser durch violett in rot über. Wegen der Unlöslichkeit dieses Körpers war es mir leider nicht möglich, denselben rein darzustellen; es musste deshalb auf andere Weise vorgegangen werden und schien es nicht unwahrscheinlich, dieselbe Verbindung auf synthetischem Wege direkt aus β-Naphtol und Nitrosophenol (oder nach der neueren Anschauung) Chinonoxim erhalten zu können.

Das Chinonoxim stellt man nach J. L. Bridge[1]) folgendermassen dar:

60 gr Phenol, 27 gr Natriumhydroxyd und 54 gr Natriumnitrit werden in 1500 ccm Wasser gelöst und auf 7—8° abgekühlt; dann gibt man langsam unter Kühlen und Schütteln 150 gr konzentrirter Schwefelsäure in 400 gr Wasser zu. Der sich gegen Ende der Reaktion ausscheidende braune, krystallinische Niederschlag wird nach 2 Stunden abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und, nachdem er gut getrocknet, in Aether gelöst. Die ätherische Lösung wird kalt mit Tierkohle geschüttelt und erhält man, nachdem der Aether abdestillirt, das Chinonoxim in sehr schönen, gelblichen Nadeln. Ausbeute: 35 gr.

1) Ann. 277, 85.

Der Theorie nach braucht man für 2 Moleküle β-Naphtol 3 Moleküle Chinonoxim, da die Reaktion nach folgender Gleichung verlaufen sollte:



Bei allen derartigen Reaktionen bildet sich nebenbei Amidophenol.

Es wurden deshalb 5 gr Chinonoxim mit 4 gr β-Naphtol in 50 gr Eisessig gelöst und die Lösung einige Zeit lang gekocht, bis sich die eingetretene rotbraune Farbe nicht mehr veränderte; dann wurde mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge gefällt; man erhält so eine schmierige, grünlich-schwarze Masse, die mit Wasser gewaschen und mit Alkohol am Rückflusskühler ausgekocht eine rotbraune Lösung gibt; aus dieser scheiden sich beim Erkalten dunkelgrüne, zu Wärzchen vereinigte Krystalle aus, die aus Alkohol umkrystallisirt werden; der Körper löst sich in Natronlauge; die Lösung in konzentrirter Schwefelsäure ist blaustichig-grün und geht beim Verdünnen mit Wasser durch violett in rotviolett über. Eine Analyse ergab keine brauchbare Zahlen.

Derselbe Versuch wurde deshalb statt mit Eisessig in alkoholischer Lösung gemacht; hierbei wurde die Beobachtung gemacht, dass sich vorübergehend eine Substanz bildet, die sich durch schöne gelbgrüne Fluoreszenz in alkoholischer Lösung auszeichnet. Es ist mir nun, allerdings nur mit grossen Opfern an Zeit und Material, gelungen, diesen Kör-

per zu isoliren und in reinem Zustande darzustellen. Die relativ beste Ausbeute gab folgende Methode:

4 gr β-Naphtol wurden mit 5 gr Chinonoxim, 150 gr Holzgeist und 3 gr Salzsäure 10 Minuten auf freiem Feuer gekocht; die anfangs grüne Farbe der Lösung geht dabei in rotbraun über. Ueber Nacht scheiden sich aus dieser Lösung braune, metallisch glänzende Nadeln ab, die aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt als sehr schöne, feine, verfilzte, goldglänzende Nädelchen erhalten werden, die bei 274—275° schmelzen. Der Körper ist in Alkohol ziemlich schwer löslich mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz; auf Zusatz von Ammoniak gelbrote Fluoreszenz; in Benzol ziemlich leicht löslich. Die Lösung in konzentrirter Schwefelsäure ist blau mit einem Stich ins grüne; mit Wasser verdünnt geht die Farbe durch violett in rot über und verschwindet zuletzt ganz; in Eisessig gelbe, in konzentrirter Salzsäure rotviolette Lösung; unlöslich in Alkali. Leider ist die Ausbeute eine sehr geringe; ich erhielt nur 1% des angewandten Chinonoxims und es ist mir trotz wiederholter Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln in verschiedener Konzentration nicht gelungen, eine bessere Ausbeute zu erzielen. Mit Aethylalkohol kamen nur Spuren dieser Verbindung zum Vorschein; mit Amylalkohol erhielt ich nur Amidophenol; in keinem Falle konnte aus der Mutterlauge noch etwas bekommen werden; sowohl beim Abdestilliren als beim freiwilligen Abdunstenlassen des Alkohols im Exsiccator bestand der Rückstand aus einer zähen, dickflüssigen Masse.

Von der Temperatur scheint viel abzuhängen; ebenso von der Konzentration; eine ganz konzentrirte Lösung ergab nur eine dunkle, schmierige Masse, während eine sehr verdünnte schon ein ziemlich helles, schön krystallisirtes Produkt gab.

Kocht man die Lösung in Holzgeist einige Stunden am Rückflusskühler, so erhält man nur sehr wenig des gesuchten Körpers als ein ganz dunkles Produkt, das sich nur zum Teil in Alkohol löst; ebensowenig konnte durch Zusatz von

mehr Salzsäure ein besseres Resultat erzielt werden. Leider ergaben auch einige Analysen keine für den gesuchten Körper brauchbare Zahlen; die nur schwer verbrennbare Substanz wurde mit Bleichromat verbrannt und ergab folgende Resultate:

Berechnet für		Gefunden:		
$C_{15}H_9NO_2$		I.	II.	III.
C 77,73	C	74,06	74,46	74,26
H 3,64	H	4,58	4,65	4,38
N 5,64	N	—	4,91	5,20.

Obgleich nun der Körper die oben angegebenen Eigenschaften eines Indons besitzt, so kann er doch nach den ausgeführten Analysen nicht das gesuchte Indon des Oxazins sein; ausser man müsste annehmen, dass er nicht vollständig verbrennt.

Der Körper ist eine sehr schwache Base, da er weder ein salzsaures noch ein Platinchlorid-Doppel-Salz bildet.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, für die vielfache gütige Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Heinrich Fischer, geb. 28. Oktober 1867, Sohn des Dr. med. Fischer, prakt. Arztes in Vaihingen a. d. E. Vom Frühjahr 1873—76 besuchte ich die Elementarschule, — 1881 die Lateinschule in Vaihingen; Ostern 1881 trat ich in das humanistische Eberhard-Ludwigs-Gymnasium in Stuttgart, das ich im Herbst 1882 mit der Berechtigung zum Einjährig-Freiwilligen-Dienst verliess. Vom 1. Oktober 1882 bis 1. Oktober 1884 war ich bei Herrn Apotheker Morstatt in Cannstatt, vom 1. Juli 1885 bis 1. Juli 1886 bei Herrn Apotheker Körner in Vaihingen in der Lehre; nach bestandenem Gehilfen-Examen konditionierte ich bei Herrn Apotheker Körner in Vaihingen, dann in der Schwanapotheke in Mannheim, zuletzt in der Pharmacie Feyler in Lausanne. Im Oktober 1889 bezog ich die Universität München, die ich nach 4 Semestern und bestandenem pharmac. Staatsexamen verliess, um in Strassburg i. E. als Einj.-freiw. Apotheker zu dienen und nebenbei im chem. Laboratorium von Prof. Fittig zu arbeiten. Im Oktober 1892 bezog ich die Universität Erlangen und bestand nach 3 sem. Studium die Promotionsprüfung.